



請

① 日本国特許庁
公開特許公報

特 許 願

昭和 〇 年 〇 月 〇 日

特許庁長官 青 島 英 雄 殿

1. 発明の名称

ヤンソウ材で補強されたゴム物品

2. 発 明 者

エシタマケンズホマサカキ
東京都西多摩郡瑞穂町高根 653-23
川 口 保 美

3. 特許出願人

東京都中央区京橋1丁目1番地ノ1
(527) プリヂストーン・イヤ株式会社
代表者 栗 本 重 雄

4. 代 理 人

所 東京和千代田区霞が関3丁目2番4号
郵便番号 100
霞山ビルディング7階 電話 (581) 2241番 (代表)
(1925) 氏 名 弁護士 杉 村 曉 秀 彦
(ほか1名) 代理人

① 特開昭 51-58482

③ 公開日 昭51. (1976) 5.21

② 特願昭 49-133426

② 出願日 昭49. (1974) 11.20

審査請求 有 (全4頁)

庁内整理番号

717P37

⑤ 日本分類

2F19B4

⑤ Int.Cl²

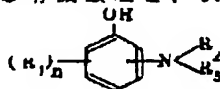
B32B 2H04H
B32B 1H06

明 細 書

1. 発明の名称 金属材で補強されたゴム物品

2. 特許請求の範囲

ゴム100重量部に対して0.1~10.0重量部の
重金属の有機酸塩と、次の一般式



(式中のR₁は水素、炭素数1~6のアルキル基、
不飽和アルキル基、アリール基、シクロアルキ
ル基、アミノ基又は換アミノ基、R₂、R₃は水
素、炭素数1~6のアルキル基、不飽和アルキ
ル基、アリール基又はシクロアルキル基、nは
0~3の整数を示す)

で表わされる0.1~10.0重量部のアミノフェノ
ル化合物とを配合したゴム組成物を金属材と加硫
硬化してなる金属材で補強されたゴム物品。

3. 発明の詳細な説明

本発明はゴムの劣化を防止することなく金属材
と高硬度な状態で加硫硬化して補強されたゴム入り

タイヤ、ベルト、ホース等のゴム物品に属するも
のである。

従来、金属材で補強されたゴム物品は金属材と
ゴムとの接合がゴム物品の性能、特に大きな影
響を与えるため、種々の接合方法が提案されてい
る。

ゴムに重金属の有機酸塩を配合し金属材を補強
材として加硫硬化したゴム物品は金属材とゴムと
の間に非常に強い接着力が得られるため好ましい
ものであったが、重金属の有機酸塩を含有するゴ
ム組成物が未加硫時および加硫硬化後に著しいゴ
ム劣化を引き起こしゴム物品の性能、特に低下
させた。特に、未加硫時高温高湿条件下ではゴム
分子の酸化分解割合が激しく、未加硫時のゴム物性
を低下させるのみならず、加硫硬化して長時間経
過した後の接着力およびゴム物性の低下を促進さ
せるため、ゴム物品を製造する際未加硫ゴムを貯
蔵することができず、取扱いに困難を伴った。

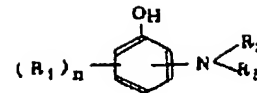
ゴム劣化を防止するため重金属の有機酸塩と共
にフェニル・ナノチルアミン系の酸化防止剤を配合

したゴム組成物を用いると、未加硫時のゴムの劣化を解消するが、重金屬の有機酸塩单独配合のゴム組成物と比較して金屬材との接着力が低下した。

最近、重金屬の有機酸塩のほかにシリカ又はレゾルシン-ヘキサメチレン-シリカ混合物を添加してゴム劣化を防止することが試みられているが、何れも金屬材と加硫接着した後のゴムの劣化を防止するもので、未加硫時のゴムの劣化防止は解決されていない。

本発明は上記の問題を解消するもので、未加硫時及び加硫接着後のゴムの劣化を防止して金屬材と向度の接着を維持する組成物で構成されたゴム物品を提供するものである。

本発明者等は特に未加硫時のゴムの劣化が加硫接着後のゴム物品の性能、寿命に大きな関係を有することに着目し、重金屬イオンによるゴム分子鎖切断を防止する配合を見出した。すなわち、本発明はゴム100重量部に対して0.5~10.0重量部の重金屬の有機酸塩と、次の一般式



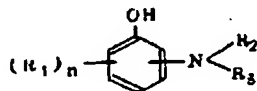
(式中の H_1 は水素、炭素数1~6のアルキル基、不飽和アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アミノ基又は置換アミノ基、 H_2 、 H_3 は水素、炭素数1~6のアルキル基、不飽和アルキル基、アリール基又はシクロアルキル基、 n は0~3の整数を示す)で表わされる0.1~5.0重量部のアミノフェノール化合物とを配合したゴム組成物を金屬材と加硫接着してなる組成物で構成されたゴム物品である。

本発明に用いるゴム組成物とはゴムに重金屬の有機酸塩と、アミノフェノール化合物とを配合したものである。

重金屬の有機酸塩はコバルト、銅、鉛等重金屬のナフテン酸、オクテン酸、酢酸、ステアリン酸、有機酸の塩で、例えばナフテン酸銅、オクテン酸銅、オクテン酸鉛、オクテン酸コバルト、酢酸コバルト、ステアリン酸銅等があり、ゴムと金屬

材との間に良好な接着力を付与し、また加硫接着後のゴム物性を低下させないことからゴム100重量部に対して0.1~10.0重量部、好ましくは1.0~7.0重量部で配合する。

アミノフェノール化合物は次の一般式



(式中の H_1 は水素、炭素数1~6のアルキル基、不飽和アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アミノ基又は置換アミノ基、 H_2 、 H_3 は水素、炭素数1~6のアルキル基、不飽和アルキル基、アリール基又はシクロアルキル基、 n は0~3の整数を示す)で表わされ、 n が2、3のとき H_1 の値は同一のものでも異なるものでもよく、例えば4-アミノフェノール、3-メチル-4-アミノフェノール、4-メチル-3-アミノフェノール、4-イソプロピル-3-メチル-6-アミノフェノール、2-シクロヘキシル-4-アミノフェノール、N,N-ジメチル-4-アミノフェノール、

2,4-ジアミノフェノール等がある。アミノフェノール化合物は未加硫ゴムに対する重金屬の有機酸塩の働きをおさえ、また加硫接着後のゴム物性を低下させないことからゴム100重量部に対して0.1~10.0重量部、好ましくは0.5~3.0重量部で配合する。

最も好ましい重金屬の有機酸塩とアミノフェノール化合物との配合は有機酸コバルトと4-アミノフェノールである。

ゴムは汎用の天然ゴムや合成ゴムを使用することができ、合成ゴムとしては例えばポリブタジエン、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリイソブレン、イソブレン-イソプレン共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、ポリクロロブレン、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体等が含まれる。

また本発明のゴム組成物はゴム物品の要求特性に応じてゴムを選択し、カーボンブラック、イオウ、加硫促進剤等の汎用ゴム配合剤を添加して用いる。

本発明に用いる金属材とは鉄線、青銅、亜鉛のコード、板およびこれら金属を被覆したコード、板等である。

上述した如くゴム物性の低下を防ぎ、金属材とゴムとの間に良好な接着力が得られるので、本発明は金属材によるゴムに対する増強効果が十分に発揮され、空気入りタイヤの構造走行距離、高速耐久性の向上の如く製品価値を著しく改善したゴム物品を提供する。

以下本発明を実施例によつて具体的に説明する。
実施例 1

本例においては、天然ゴムに重金属の有機酸塩としてオクテン酸コバルト、アミノフェノール化合物として4-アミノフェノール、N,N-ジメチル-4-アミノフェノールを配合したゴム片に金属材として鉄線メッキスチールコード（コード構造： $1 \times 3 \times 0.20 \text{ mm} + 6 \times 0.38 \text{ mm}$ ）を嵌装した試験片を作り、 $25 \pm 2^\circ \text{C}$ 、 $40 \pm 3\% \text{ RH}$ の雰囲気中に放置した後、加硫処理した。

比較のため、アミノフェノール化合物を添加しな

なかつたもの、アミノフェノール化合物のかわりに従来用いられたアミノケトン系老化防止剤のトリメタルジヒドロキノリン、芳香族オニオン系老化防止剤のN-フェニル-2-ナフチルアミンを配合したゴム片による試験片を同様に作成し、加硫処理した。

各試験片について下記の方法で加硫ゴム抗張力、接着力を測定し、結果を次の表1に示す。

(1) 加硫ゴム抗張力：加硫ゴム引金試験機 JISK-6501

（試験片テンベル3号型）に従つて測定した。値が小さい程ゴム劣化がすすんだことを示す。

(2) 接着力：厚さ4mmの未加硫ゴムシートの表面にコードを平行に埋込み加硫した後、剝離角度 180° 剝離速度 50 mm/min でコードを剝離するに要する力を測定する剝離試験法によつた。

表 1

| 試験番号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ゴム組成物 (重量部) | (本発明) | (本発明) | (比較例) | (従来例) | (従来例) |
| 天然ゴム | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| カーボンブラック | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| 亜鉛華 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| イオウ | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| 加硫促進剤 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 |
| オクテン酸コバルト | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| 4-アミノフェノール | 2 | — | — | — | — |
| N,N-ジメチル-4-アミノフェノール | — | 2 | — | — | — |
| トリメタルジヒドロキノリン | — | — | — | 2 | — |
| N-フェニル-2-ナフチルアミン | — | — | — | — | 2 |
| 測定結果 | | | | | |
| 加硫ゴム抗張力 (kg/cm^2) | | | | | |
| 未加硫時 | 0 (日) | 222 | 224 | 227 | 220 |
| 放置日数 | 50 | 224 | 219 | 98 | 103 |
| | 100 | 197 | 184 | 66 | 72 |
| 接着力 (kg/cm^2) | | | | | |
| 未加硫時 | 0 (日) | 8.0 | 7.9 | 8.3 | 8.0 |
| 放置日数 | 50 | 7.1 | 6.8 | 4.2 | 4.9 |
| | 100 | 6.3 | 4.8 | 3.1 | 2.8 |

本発明のゴム物品はアミノフェノール化合物を添加しない比較例およびアミノフェノール化合物のかわりに従来の老化防止剤を配合した従来例に比較して未加硫時のゴムの劣化を防止し、著しい接着力を維持することを示す。

実施例 2

ゴムとして天然ゴムとポリブタジエンゴムとの混合物、重金属の有機酸塩としてナフテン酸鉛、アミノフェノール化合物として2,4-ジアミノフェノールを用いたゴム片を実施例1と同様に試験し、結果を次の表2に示す。

表 2

| 試験番号 ゴムの組成物 (重量部) | 6 (本発明) | 7 (本発明) | 8 (比較例) |
|-------------------------------|------------|------------|------------|
| 天然ゴム | 80 | 80 | 80 |
| ポリブタジエンゴム | 20 | 20 | 20 |
| カーボンブラック | 50 | 50 | 50 |
| 亜鉛華 | 10 | 10 | 10 |
| イオウ | 4 | 4 | 4 |
| 加減促進剤 | 0.55 | 0.55 | 0.55 |
| ナフテン酸銅 | 5 | 5 | 5 |
| 4-アミノフェノール | 1 | — | — |
| 2,4-ジアミノフェノール | — | 1 | — |
| 測定結果 | | | |
| 加硫ゴム抗張力 (kg/cm ²) | | | |
| 未加硫時 | 0 (H) | 207 | 219 |
| 放置日数 | 100 | 191 | 202 |
| 張着力 (kg/cm ²) | | | |
| 未加硫時 | 0 (H) | 7.8 | 8.2 |
| 放置日数 | 100 | 4.9 | 5.7 |

実施例 1 と同様な結果が得られた。

手続補正書

昭和 29 年 1 月 22 日

特許庁長官 審判官 英 進 殿

1. 事件の表示

昭和 29 年 特 許 願 第 133626 号

2. 発明の名称

金属材料で補強されたゴム物品

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

(527) プラデストーンタイヤ株式会社

4. 代理人

〒100 東京都千代田区霞が関3丁目2番4号
霞山ビルディング7 階 電話 581 2241 番 (代表)

(5925) 弁理士 杉 村 曉 秀
外 2 名

5.

6. 補正の対象 明細書の発明の詳述を説明の圖

7. 補正の内容 (別紙の通り)



5. 添附書類の目録

- (1) 明 細 書 1 通
- (2) 図 面 1 通
- (3) 願 書 副 本 1 通
- (4) 委 任 状 1 通
- (5) 出願審査請求書 2 通

6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

(1) 発 明 者

シモノセヤシヨウフチヨウインタイ
山口県下関市長府町印内 1401
ビノデカオ
日出率雄
コダイラシ オガワヒガシヨウ
東京都小平市小川東町 2500-1
トバネ
鳥羽 正
ヒガシヨウマシ オンタマヤ
東京都東村山市風多町 2-2-1
ニイヤマ
新山 達 雄

(2) 代 理 人

居 所 〒100 東京都千代田区霞が関3丁目2番4号
霞山ビルディング7 階 電話 (581) 2241 番 (代表)

(7205) 氏 名 弁理士 杉 村 曉 秀 作

1. 明細書第 1 頁第 5 行の「ヘキサメチレン」を「ヘキサメチレンテトラミン」に訂正し、同頁第 8 行の「止するもので、」の後に「重金屬による」を加入し、同頁第 11 行の「0.3」を「0.1」に訂正する。
2. 同第 4 頁第 9 行の「5.0」を「10.0」に訂正する。

代理人弁理士 杉 村 曉 秀
外 1 名